

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIN FILM ELECTROLYTE

Patent Number: JP2291607
Publication date: 1990-12-03
Inventor(s): SAEKI KAZUO; others: 03
Applicant(s): TONEN CORP
Requested Patent: ☐ JP2291607
Application Number: JP19890111753 19890429
Priority Number(s):
IPC Classification: H01B5/16; H01M6/18; H01M10/36; H01M10/40
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a highly ion-conductive thin film by packing in the holes of a solid high molecular porous thin film a complex body of a compound of molecular weight 150-400 with an alkaline metallic salt, the compound being based on a structure where ethylene oxide and propylene oxide are singly or complexly converted to a trimer or tetramer.

CONSTITUTION: Polyolefine of super high molecular weight is heated and dissolved in a liquid paraffine by 1 to 15wt.% so as to form a uniform solution. A sheet is formed from the solution and is allowed to gel by sudden cooling and its solvent is extracted therefrom by a volatile solvent so that the solution is converted to 10 to 90wt.%, and the sheet is heated at temperatures below the melting point of polyolefine and, as the sheet is stretched, the solvent is similarly extracted and removed, thereby forming a porous thin film. A complex body of a compound of predetermined structure and predetermined molecular weight such as $\text{CH}_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})-\text{H}$ and the like with LiF is used as an ion conductor and is finely dispersed in the solvent while being dissolved in the solvent, and the porous thin film is impregnated therewith, so that a film of very little ohmic loss is obtained which is particularly effective for use in high capacity primary and secondary batteries.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-291607

⑪ Int. Cl.⁵

H 01 B 5/16
H 01 M 6/18
10/36
10/40

識別記号

E
A
A

庁内整理番号

2116-5G
8222-5H
8222-5H
8222-5H

⑬ 公開 平成2年(1990)12月3日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 薄膜電解質

⑯ 特 願 平1-111753

⑰ 出 願 平1(1989)4月29日

⑱ 発 明 者 佐 伯 和 男 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内
⑲ 発 明 者 伊 藤 卓 爾 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内
⑲ 発 明 者 古 関 恵 一 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内
⑲ 発 明 者 河 野 公 一 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内
⑳ 出 願 人 東 燃 株 式 会 社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
㉑ 代 理 人 弁 理 士 青 木 朗 外4名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜電解質

2. 特許請求の範囲

1. エチレンオキシドとプロピレンオキシドをそれぞれ単独でまたは複合して三量体または四量体とした構造を基本構造として有する分子量150~400の化合物とアルカリ金属塩との複合体をイオン導電体として、固体高分子多孔性薄膜の空孔中に充填してなる電解質薄膜。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電解質薄膜に係る。電解質薄膜は一次電池、二次電池、エレクトロクロミックデバイス、センサーなど、電気抵抗が低く、かつすぐれた機械的強度が要求される分野に広く利用できる。

(従来の技術)

固体高分子電解質膜としてはスルホン酸基をもつパーフルオロカーボン系の膜(商品名Nafion®)

に代表されるイオン交換膜やポリエチレンオキサイド(以下PEOと称する)とアルカリ金属塩との複合体に代表されるイオン導電性材料などがあり、広く研究され、一部実用化されている。これらの膜は固体であるために液洩れがなく、加工し易く、コンパクトであるという利点をもっている。パーフルオロスルホン酸やパーフルオロカルボン酸などのイオン交換膜は化学的、熱的性質にすぐれ、正極や負極と一体化したコンパクトなセルを構成できるので食塩電解に利用され、さらに燃料電池や水電解等への応用も検討されている。PEOとアルカリ金属塩(LiCF₃SO₃, LiC₂O₄, LiA₃F₆など)との複合体は出力密度やエネルギー密度の大きな二次電池や一次電池、エレクトロクロミック素子やセンサーへの応用が期待されている。

(発明が解決しようとする課題)

固体高分子電解質膜を用いる系では電気エネルギー効率が膜の電気抵抗によるオーム損のために低下するという問題がある。PEOとアルカリ金

塩類との複合体のようなイオン導電体を用いた固体高分子電解質膜は固体であるという利点があるが、硫酸、アルカリ、塩などの水溶液系に比して常温では比導電率が2～3桁低く、膜のオーム損の制約から用途が限定される。例えば、50 μ mの膜厚で常温における比導電率が 10^{-4} S \cdot cm $^{-1}$ であるような電解質膜の実効抵抗は5000 ohm \cdot cmとなる。しかして、本発明は、イオン導電性の高い固体高分子電解質薄膜を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明によれば、上記課題を解決するため、エチレンオキシドとプロピレンオキシドをそれぞれ単独でまたは複合して三量体または四量体とした構造を基本構造して有する分子量150～400の化合物とアルカリ金属塩との複合体をイオン導電体として、固体高分子多孔性薄膜の空孔中に充填してなる電解質薄膜が提供される。

本発明において用いる固体高分子多孔性薄膜は、その空孔中にイオン導電体を充填し、固体状の電

解質として十分な機能を安定的に保持する様に設計される。すなわち、本発明に用いるのに好ましい多孔性薄膜の厚さは、0.1 μ m～50 μ mであり、好ましくは0.1 μ m～25 μ mである。厚さが0.1 μ m未満では支持膜としての機械的強度の低下および取り扱い性の面から実用に供することが難しい。一方、50 μ mを超える場合に実効抵抗を低く抑えるという観点から好ましくない。また、多孔性薄膜の空孔率は、40%～90%とするのがよく、好ましくは60%～90%の範囲である。空孔率が40%未満では電解質としてのイオン導電性が不十分となり、一方90%を超えると支持膜としての機能的強度が小さくなり実用に供することが難しい。また粒子透過法により測定した平均貫通孔径が0.001 μ m～0.1 μ mであり、好ましくは0.005 μ m～0.05 μ mとする。さらに、粒子透過法で測定した最大孔径は平均孔径に対して200%以下、好ましくは130%以下とする。平均貫通孔径が0.001 μ m未満になると、イオン導電体の空孔内への充填が幾何学的制約のため困難となり、また0.1 μ m以上では毛管凝縮作用

によるイオン導電体の空孔内への充填、および漏出防止が困難となる。さらに、その破断強度は200kg/cm以上、好ましくは500kg/cm以上を有することにより支持膜としての実用化を可能とする。

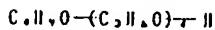
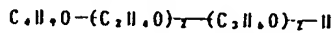
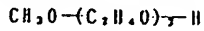
本発明に用いる多孔性薄膜は上記のようなイオン導電体の支持体としての機能をもち、機械的強度のすぐれた高分子材料からなる。化学的安定性の観点から、例えばポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンを用いることができるが、本発明の多孔構造の設計や薄膜化と機械的強度の両立の容易さの観点から、特に重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリオレフィンが適当である。すなわち、オレフィンの単独重合体または共重合体の、結晶性の線状ポリオレフィンで、その重量平均分子量が 5×10^5 以上、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ のものである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、ポリイソメチルペンテン-1などがあげられる。これらの

うちでは重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリエチレンまたはポリプロピレンが好ましい。ポリオレフィンの重量平均分子量は、得られる透過膜の機械的強度に影響する。超高分子量ポリオレフィンは、超延伸により極薄で高強度の製膜を可能とし、実効抵抗の低い高イオン導電性薄膜の支持体となる。重量平均分子量が 5×10^5 未満のポリオレフィンを同時に用いることができるが、重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリオレフィンを含まない系では、超延伸による極薄高強度の膜が得られない。

上記のような多孔性薄膜は次のような方法で製造できる。超高分子量ポリオレフィンを流動パラフィンのような溶媒中に1重量%～15重量%を加熱溶解して均一な溶液とする。この溶液からシートを形成し、急冷してゲル状シートとする。このゲル状シート中に含まれる溶媒量を、塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出処理して10重量%～90重量%とする。このゲル状シートをポリオレフィンの融点以下の温度で加熱し、面倍率で10倍以

上に延伸する。この延伸膜中に含まれる溶媒を、塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出除去した後、乾燥する。

本発明に用いるイオン導電体は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドをそれぞれ単独でまたは複合して三量体または四量体とした構造を基本構造として有する分子量 150~400 の化合物とアルカリ金属塩との複合体である。かかる化合物は周知であり、例えば、



などを挙げるができる。

このような化合物と複合体を形成するアルカリ金属塩の具体例としては、フッ化リチウム (LiF)、ヨウ化ナトリウム (NaI)、ヨウ化リチウム (LiI)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、チオシアン酸ナトリウム (NaSCN)、トリフッ化メタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ホウフッ化リチウム (LiBF_4)、ヘキサフッ化リン酸リチウム (LiPF_6) がある。

形の毛細管と仮定すると、イオン導電体の溶液を毛細管内に凝縮させ、保持する力 ΔP は

$$\Delta P = \frac{2 \gamma \cos \theta}{R}$$

と近似できる。従って、イオン導電体を空孔中に充填するためには接触角が 90° 以下であると同時に多孔膜が本発明に示されるごとく小さい孔径を有することが重要である。例えば孔径を $1 \mu\text{m}$ から $0.01 \mu\text{m}$ に下げることにより ΔP は 2 桁増大する。溶媒として用いる有機化合物の表面張力は水やアルカリ金属塩などに比して小さく、例えば空気中、 20°C でアセトニトリル 20 dyne/cm 、塩化メチレン 28 dyne/cm 、ベンゼン 29 dyne/cm であり、エチレングリコール、ジエチレングリコール、およびトリエチレングリコールは $44 \sim 46 \text{ dyne/cm}$ である。アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩またはプロトン酸の添加により表面張力は一般に増加する傾向にあるが、上記 ΔP を大きくする効果は相対的に小さい。毛管凝縮作用によりイオン導電体の溶液を高分子多孔体中に含浸、塗布またはスプ

本発明の電解質薄膜の製造法としては、①溶液状のイオン導電体、溶媒に溶解させたイオン導電体、または溶媒中にゾル状またはゲル状に微分散させたイオン導電体を固体高分子多孔性薄膜に含浸させるか、塗布またはスプレーした後溶剤を除去する、②多孔性薄膜の製造工程でイオン導電体の溶液または、そのゾルまたはゲル状の分散溶液を混合した後製膜する、③イオン導電体の単量体や可溶性プレカーサーを固体高分子多孔性薄膜に含浸させるか、塗布またはスプレーした後、空孔内で反応させる、等の方法を用いることができる。

含浸、塗布またはスプレー法は本発明の固体高分子多孔体が $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の平均貫通孔径をもち、接触角が 90° 以下の溶液に対して毛管凝縮作用により孔中にとり込む性質を応用するものである。従って、固体高分子に対する溶液の接触角が 90° 以下、好ましくは 70°C 以下の系に対しては表面改質の処理なしに広く適用できる。溶媒に溶解させたイオン導電体の表面張力を γ 、固体高分子に対する接触角を θ 、および空孔を半径 R の円筒

レー法により充填するためには接触角の制御も重要である。接触角を 90° 以下にするには溶媒の選択、または高分子多孔体の表面処理によって達成できる。例えば、有機溶媒のポリオレフィンに対する接触角はベンゼン 5° 以下、ヨウ化メチレン 52° 、ホルムアミド 77° 、グリセリン 79° である。さらに、高分子多孔膜の表面処理の例としてポリオレフィン多孔膜を用いる場合には、アルコールやアクリル酸にて浸漬処理、またはプラズマ処理したり、親水性有機炭化水素の単量体をグラフト重合 (特開昭61-106640号公報) させることにより、使用する溶液に対するぬれ特性を制御することができる。

(作 用)

本発明の薄膜電解質では、薄い多孔性膜にイオン導電性の高いイオン導電体を充填しているので、電気抵抗が極めて低く、従って膜のオーム損を極めて少なくすることができる。よって、本発明の電解質薄膜は、特に、高容量一次電池または二次

電池の電解質として有利に用いることができる。

〔実施例〕

以下に本発明を実施例により説明する。

なお、膜の評価は次の方法を用いた。

(1) 膜厚：膜断面を走査型電子顕微鏡により測定

(2) 破断強度：ASTM D882準拠

(3) 平均貫通孔径：粒子透過法

(4) 空孔率：水銀ポロシメーター法

(5) 膜抵抗：リチウムおよび白金電極を用い、アルゴン雰囲気中、25℃において測定した複素インピーダンスプロットから求めた比抵抗値と膜厚値から実効抵抗を算出した。

例1～3および比較例1

重量平均分子量(Mw) 2×10^4 のポリエチレン 4.0 重量%を含む流動パラフィン(64cst/40℃) 混合液 100重量部に 2, 6-ジ-1-ブチル-P-クレゾール 0.125重量部とテトラキス(メチレン-3-(3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロ

キシフェニル)-プロピオネート)メタン0.25重量部を、酸化防止剤として加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填し、

200℃迄加熱して90分間攪拌し均一な溶液とした。

この溶液を加熱した金型に充填し、50℃迄急冷してゲル状シートを得た。このゲル状シートを塩化メチレン中に60分間浸漬した後、平滑板にはり付けた状態で塩化メチレンを蒸発乾燥し、原反シートを得た。得られた原反シートを115℃～130℃の温度で同時二軸延伸を行い、得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥して多孔性薄膜を得た。

得られた多孔膜の膜厚は12μm、空孔率は80.5%、破断強度は2830kg/cm²、平均貫通孔径は0.025μmであった。

この膜を、次の溶液に浸漬した後、減圧脱気した。

例1

式 $C_4H_8O(C_2H_4O)_2(C_3H_7O)_2H$ のエチレンオキシド二量体とプロピレンオキシド二量体の複合体を基

本構造とする化合物(三洋化成製ニューポール50 HB-55、分子量278)に過塩素酸リチウム7重量%を溶解した溶液

例2

式 $C_4H_8O(C_2H_4O)_2H$ のプロピレンオキシド四量体を基本構造とする化合物(三洋化成製ニューポールLB65、分子量308)に過塩素酸リチウム10重量%を溶解した溶液

例3

式 $C_4H_8O(C_2H_4O)_2H$ のエチレンオキシド三量体を基本構造とする化合物(分子量164)に過塩素酸リチウム7重量%を溶解した溶液

比較例1

式 $C_4H_8O(C_2H_4O)_2(C_3H_7O)_2H$ のエチレンオキシド三量体とプロピレンオキシド三量体の複合体を基本構造とする化合物(三洋化成製ニューポール50 HB-100、分子量364)に過塩素酸リチウム7重量%を溶解した溶液

このようにして得られたこれらの電解質薄膜のイオン導電性は、それぞれ、

例1： $3.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$

例2： $2.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$

例3： $3.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$

比較例1： $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であつた。

特許出願人

東亜燃料工業株式会社

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗

弁理士 石 田 敬

弁理士 吉 田 維 夫

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也

手続補正書(方式)

平成1年9月28日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第111753号

2. 発明の名称

薄膜電解質

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 東亜燃料工業株式会社

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士(6579) 青木 朗

(外4名)

5. 補正命令の日付

平成1年8月29日(発送日)

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

明細書の浄書(内容に変更なし)

8. 添付書類の目録

浄書した明細書

1通

特許庁